

Hydrocarbon-urethane-acrylate cpds. used in ink, varnish, paint, etc. - prepd. by reacting hydroxy-acrylate with diisocyanate and then hydrocarbon, esp. alkyd resin or castor oil

Patent number: CH679310
Publication date: 1992-01-31
Inventor: CATHERIN GILLES; CARROY ANTOINE
Applicant: SICPA HOLDING SA
Classification:
- international: C08F299/00; C08G18/36; C08G18/81; C09D11/10;
C08F299/00; C08G18/00; C09D11/10; (IPC1-7):
C08G18/00; C09D11/08
- european: C08F299/00; C08G18/36; C08G18/81K3B4;
C09D11/10B
Application number: CH19890002479 19890704
Priority number(s): CH19890002479 19890704

Report a data error here

Abstract of CH679310

Acrylic cpds. (I) of formula A-(O-CO.-NH-R-NH-CO-O-(CH₂)_m-O-CO-CH=CH₂)_n are new. A = hydrocarbon radical (II) contg. a fatty acid chain, opt. esterified; R = bivalent organic radical; m = integral 1-5 (esp. 2-3); n = integral 1-20 (esp. 2-5). Prepn. of (I) comprises reacting a hydroxy acrylate (III) with a diisocyanate (IV) and then adding a hydrocarbon radical consisting of a fatty acid chain with free alcohol functions. It may esp. be an alkyd resin (pref. based on coprah vegetable oil), or a triglyceride (pref. consisting of ricinoleic acid chains, e.g. ricin oil). R may esp. be toluene, hexamethylene, isophorone or dicyclohexylmethane. III may esp. be hydroxethyl acrylate (HEA) stabilised with hydroquinine mono methyl ether; or hydroxy propyl acrylate. IV may esp. be toluene diisocyanate (TDI), used together with dibutyl tin dilaurate (DBTDL) as catalyst; or hexamethylene diisocyanate. V may esp. be prepd. (a) by incorporating a colourant in I to form a conc. pigment paste which is then mixed with an epoxy-acrylate, a polyester acrylate, or any other type of acrylate, and a photoinitiator; or (b) by grinding these same materials together. USE/ADVANTAGE - Useful in prepn. of ink, varnish and paint compsns (V) which are esp. dried by exposure to UV (claimed). Drying in this way has absence of solvent (as avoiding losses to the atmos. or the need for a recovery process); almost instantaneous drying (so allowing printed material to be studied or read immediately); and a high degree of cross-linking (leading to good mechanical strength and chemical resistance). (I) do not suffer less wetting power which gives weak colouration; higher flow threshold; and offset performance, relative to conventional inks.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CH 679310 A5

19



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

11 CH 679310 A5

51 Int. Cl.⁵: C 08 G 18/00
C 09 D 11/08

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
 Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

12 FASCICULE DU BREVET A5

21 Numéro de la demande: 2479/89

73 Titulaire(s):
Sicpa Holding S.A., Glarus

22 Date de dépôt: 04.07.1989

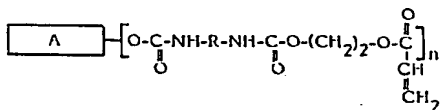
72 Inventeur(s):
Catherin, Gilles, Annemasse (FR)
Carroy, Antoine, Annemasse (FR)

24 Brevet délivré le: 31.01.1992

45 Fascicule du brevet
publié le: 31.01.199274 Mandataire:
Pierre Ardin & Cie, Genève 1

54 Composés acrylate, procédés de préparation de ces composés et leurs utilisations.

57 Des nouveaux composés acrylate de formule:



dans laquelle A est une résine alkyde, de préférence coprah, ou de l'huile de ricin et R est un radical organique bivalent de préférence du toluène, sont synthétisés en deux étapes par la réaction d'un hydroxyacrylate et d'un diisocyanate et ensuite par l'adjonction soit d'une résine alkyde, soit de l'huile de ricin. Les nouveaux composés obtenus sont utilisés en tant que prépolymères dans des compositions d'encre U.V. et permettent d'atteindre un comportement offset équivalent aux encres conventionnelles, une bonne intensité coloristique, une brillance élevée et un seuil d'écoulement abaissé.

Description

L'invention concerne des composés acrylate, leurs procédés de préparation et leurs utilisations. Plus particulièrement, l'objectif de cette invention est de mettre au point la synthèse de composés acrylate modifiés par des chaînes d'acides gras et leurs utilisations dans des encres, vernis ou peintures, séchant par exposition à un rayonnement électro-magnétique, tels que les rayons ultra-violets ou un bombardement d'électrons (E.B.).

Bien que par leur principe de formulation ou par leur aspect final, les encres séchant sous rayonnement ultra-violet (U.V.) soient très semblables aux encres conventionnelles, leur composition exige un choix de matières premières spécifiques répondant aux exigences du séchage U.V.

Les encres séchant sous U.V. présentent généralement, par rapport aux encres conventionnelles, les avantages suivants liés:

- à l'absence de solvant permettant d'éviter des rejets dans l'atmosphère et des systèmes de récupération et de recyclage,
- à leur séchage quasi instantané conduisant à l'absence de maculage en pile ou en bobine et à la possibilité de traitement (découpe, façonnage) immédiat des imprimés,
- au taux de réticulation élevé du film conférant une résistance mécanique et chimique.

Par contre, les encres séchant sous U.V. présentent les inconvénients suivants:

- un moins bon mouillage (enrobage) pigmentaire conduisant à une intensité coloristique plus faible, une brillance nettement moins élevée, une tendance à l'inertie, à un seuil d'écoulement plus élevé. Ce phénomène étant surtout visible avec les pigments résinés, c'est-à-dire enrobés de résines dérivées de la colophane; ces dernières n'étant pas compatibles avec les liants des encres séchant sous U.V.;
- un comportement offset, ou équilibre eau/encre moins bon, cette différence étant liée à la polarité du liant plus hydrophile qui compose ce type d'encre.

Le but de la présente invention est donc l'élaboration de composés chimiques nouveaux et leurs utilisations dans la préparation de compositions d'encres, de vernis et de peintures, plus particulièrement d'encres U.V., qui permettent de remédier aux inconvénients précités. Ces buts sont atteints grâce aux caractéristiques exprimées dans les revendications.

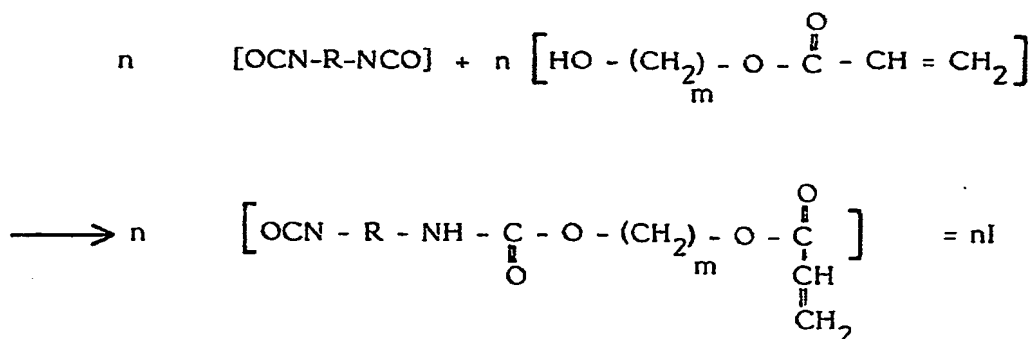
L'utilisation des nouveaux composés acrylate à chaînes d'acides gras dans des compositions d'encres séchant sous U.V. ou E.B. permet d'obtenir un comportement offset équivalent aux encres conventionnelles, un seuil d'écoulement abaissé, une bonne intensité coloristique et une brillance élevée.

Des modes d'exécution de l'invention font l'objet de la description détaillée ci-après.

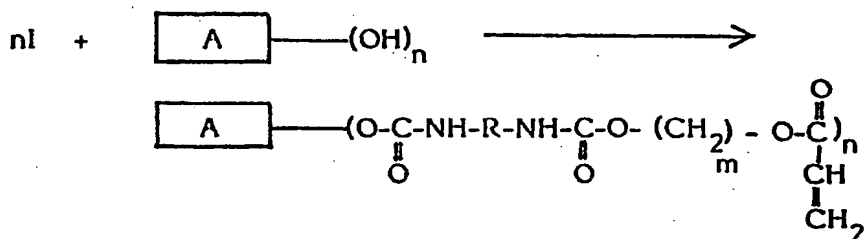
Les nouveaux composés acrylate synthétisés peuvent être appelés «carbure à chaînes d'acides gras-uréthane-acrylate».

Leur synthèse ou procédé de préparation est réalisé en deux étapes:

1) Réaction d'un hydroxycarboxylate avec un diisocyanate en proportions équimolaires pour obtenir un produit intermédiaire (I):



2) Réaction des groupes isocyanate résiduels du produit intermédiaire (I) avec les fonctions alcool libres d'un carbure à chaînes d'acides gras A:



Dans ces formules:

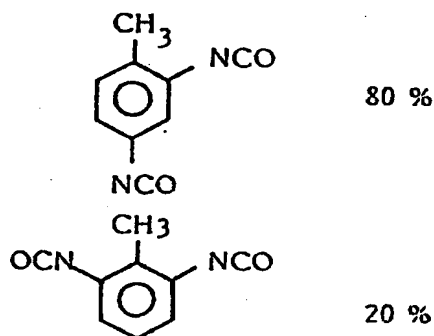
A est un radical hydrocarbure comportant au moins une chaîne d'acide gras éventuellement esterifiée, telle qu'une résine alkyde, comme l'alkyde coprah, ou un triglycéride, comme l'huile de ricin,

R est un radical organique bivalent,

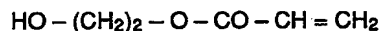
m est un nombre entier compris entre 1 et 5,

n est un nombre entier compris entre 1 et 20, de préférence entre 2 et 5.

Le diisocyanate est un radical alkyl ou aryl de préférence du diisocyanate de toluène (TDI) qui est un mélange des deux isomères

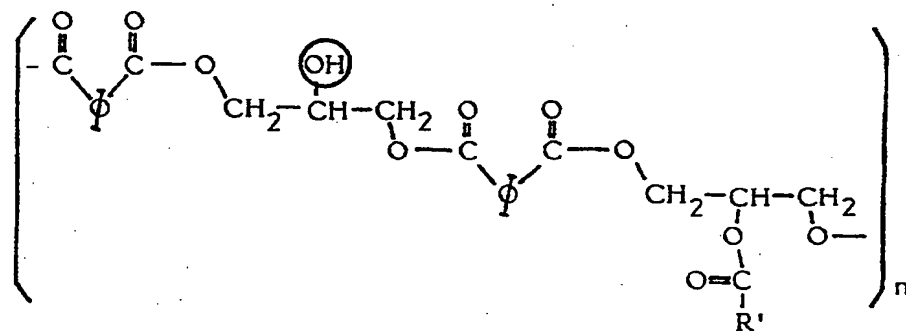


m étant avantageusement 2, l'hydroxycarlate est donc de l'hydroxyéthyl-acrylate (HEA) de formule:



Selon un premier mode d'exécution avantageux, on utilise pour A une résine alkyde, qui par définition est un polyester modifié par des chaînes grasses.

La structure d'une résine alkyde typique peut être représentée comme suit:



où: ϕ symbolise le cycle benzénique et

R' symbolise une chaîne d'acides gras.

Les chaînes d'acides gras R' présentent les compositions et proportions suivantes:

	R'-CO-O-H	dans l'huile de coprah	dans l'huile de lin
	C ₈ H ₁₆ O ₂	6%	
5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	6%	
	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	44%	
	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	18%	
	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	11%	6%
10	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	6%	4%
	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	7%	22%
	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	2%	16%
15	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	—	52%

Une telle résine alkyde peut être obtenue par réaction de polycondensation et de transestérification de l'acide isophtalique ou orthophtalique, du glycérol, et de l'huile végétale sous forme de triglycéride d'acides gras.

La résine alkyde utilisée avantageusement dans le premier mode d'exécution est une résine alkyde à base d'huile végétale de coprah ou alkyde coprah, commercialisée sous la marque «URALAC W8200» par la société DSM Résines France (119, rue Salvador Allende, F-95870 Bezons).

Conformément aux détails du procédé de synthèse du nouveau composé acrylate, on charge le diisocyanate de toluène (TDI) avec un catalyseur adéquat, tel que le dilaurate de dibutylétain (DBTDL), de formule:



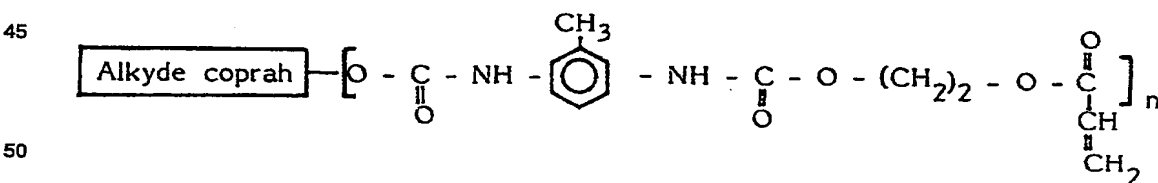
dans la chambre de réaction et on chauffe à 25°C. On ajoute alors lentement l'hydroxéthylacrylate (HEA) contenant comme stabilisant du monométhyléther de l'hydroquinone (EMHQ) de formule:



en contrôlant l'exothermicité à une température maximale de 70°C.

Après la fin de l'introduction de l'HEA, on ajoute lentement la résine alkyde coprah («URALAC W8200») préalablement diluée dans un diluant réactif stabilisé, c'est-à-dire un esteracrylate mono- ou multifonctionnel contenant un stabilisant comme du monométhyléther de l'hydroquinone (EMHQ). Comme diluant réactif, il est préférable d'utiliser un produit de très basse viscosité et à haut pouvoir diluant comme l'hexanedioldiacrylate (HDDA). Mais, il est également possible d'utiliser des produits tels que le tripropylèneglycoldiacrylate (TPGDA), le triméthylolpropanetriacrylate (TMPTA) ou le glycérolpropoxy-létriacrylate (GPTA).

Le composé «alkyde coprah-uréthane-acrylate» obtenu de cette façon possède la formule chimique:



n étant compris entre 2 et 5.

Il se présente sous forme d'un liquide limpide visqueux ayant les caractéristiques suivantes:

- couleur: 2 à 4 (Gardner)
- taux de NCO : < 0,1%
- viscosité mesurée au rhéomètre cône/plan CARRIMED d'un composé à base de résine alkyde «URALAC W8200» diluée dans 40% poids de GPTA:
- à 30°C: environ 500 Pa.s.
- à 50°C: environ 52 Pa.s.

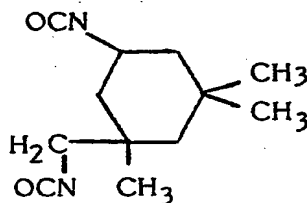
Le procédé de synthèse décrit ci-dessus peut être utilisé pour former des composés «alkyde-uréthane-acrylate» différents avec des matières premières autres, mais analogues à celles mentionnées. Outre le TDI, on pourra utiliser tout type de diisocyanate, tel que l'hexaméthylène-diisocyanate (HMDI) de formule:



ou l'isophorone-diisocyanate (IPDI) de formule:

5

10



15

ou encore le dicyclohexylméthane-diisocyanate de formule:



20

L'hydroxyéthylacrylate (HEA) pourra être remplacé par l'hydroxypropylacrylate (HPA).

25

En tant que résine alkyde, on pourra utiliser toute résine alkyde possédant un indice d'hydroxyle suffisamment élevé pour conduire à une réaction complète avec les groupes isocyanates résiduels après la première étape de synthèse. La résine alkyde à base d'huile de lin ou encore la résine alkyde commercialisée sous la marque «NAXOL-424» par les Etablissements G. Convert (B.P. 1007, F-01101 Oyonnax), ont également donné satisfaction.

Un composé obtenu à base de «NAXOL-424» dilué dans 33% poids de HDDA se présente sous forme d'un liquide limpide d'une viscosité de 22 Pa.s. à 30°C et de 3 Pa.s. à 50°C.

30

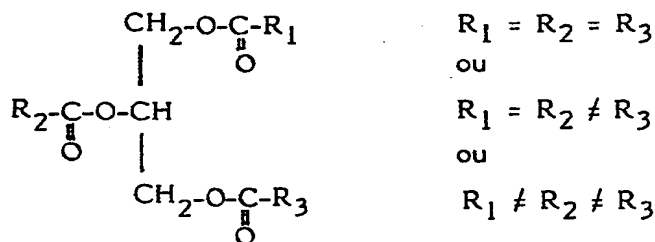
Néanmoins, dans le cas d'une utilisation ultérieure pour des encres U.V., il est préférable de choisir une résine alkyde à base d'huile de coprah à cause de sa plus grande compatibilité avec les matières premières radioréticulables de ces encres.

Selon un second mode d'exécution avantageux, on utilisera lors de la deuxième étape de synthèse, à la place de la résine alkyde, de l'huile de ricin.

Comme toute huile végétale, l'huile de ricin est un triglycéride d'acides gras, soit:

35

40



$$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3$$

ou

$$\text{R}_1 = \text{R}_2 \neq \text{R}_3$$

ou

$$\text{R}_1 \neq \text{R}_2 \neq \text{R}_3$$

45

où R_1 , R_2 et R_3 sont des chaînes linéaires bien définies et telles que la composition en acides gras (R_1COOH , R_2COOH , R_3COOH) est, pour l'huile de ricin, la suivante:

50

55

60

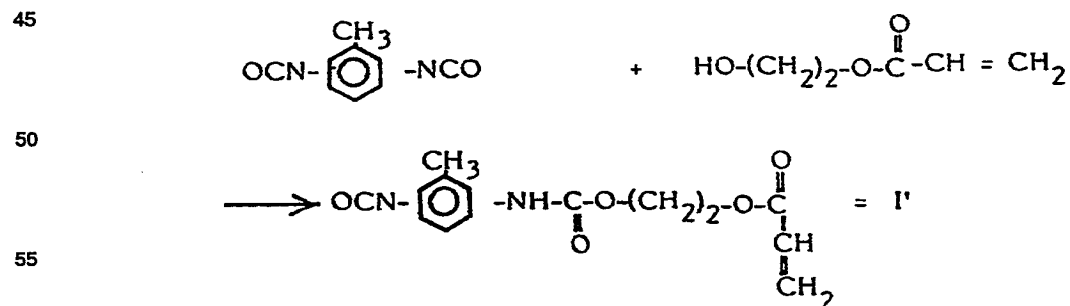
65

	- acide palmitique (acide hexadécanoïque)	env.	2	%
5	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OH}$			
	- acide stéarique (acide octadécanoïque)	env.	1	%
10	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OH}$			
15	- acide oléique (acide cis-9-octadécénoïque)	env.	7	%
	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OH}$			
20	- acide ricinoléique (acide 12-hydroxy-cis-9-octadécénoïque)	env.	87	%
25	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}_2}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OH}$			
	- acide linoléique (acide cis-9-cis-12-octadécadiénoïque)	env.	3	%
30	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{OH}$			

35 Ce sont donc les chaînes ricinoléique abondantes qui présentent les fonctions alcool libres.
 Dans son principe, la synthèse de ce nouveau composé est identique à celle du premier type de composé synthétisé nommé «alkyde-uréthane-acrylate».
 La synthèse comporte les deux étapes suivantes:

40 1ère étape:

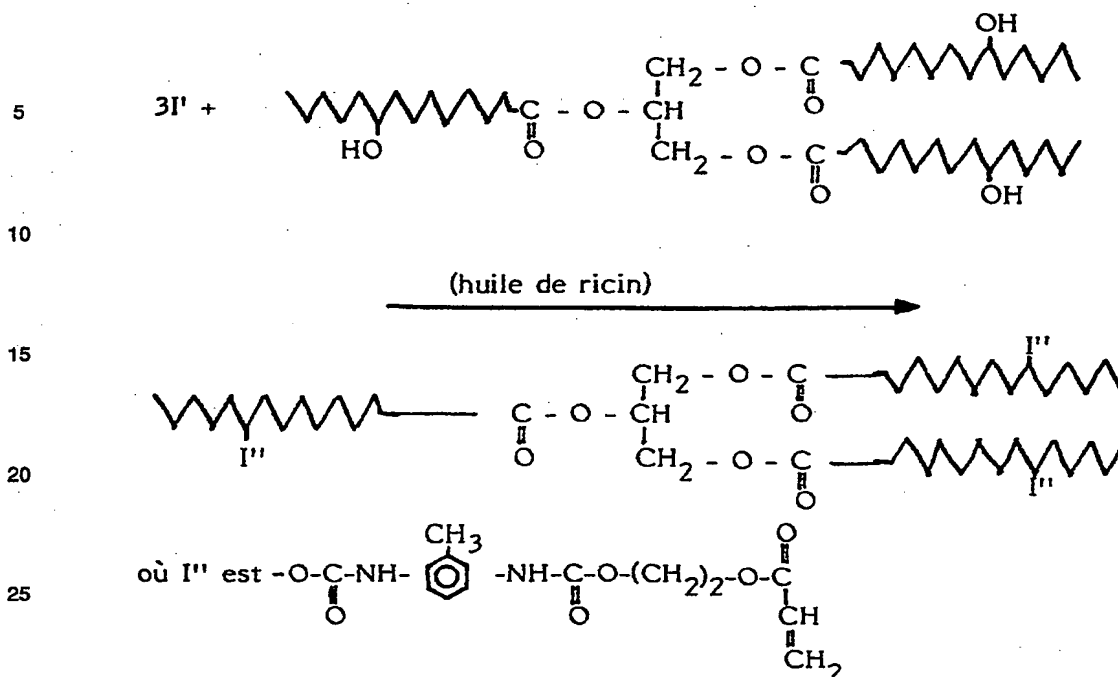
Réaction d'hydroxyéthylacrylate (HEA) avec du toluène-diisocyanate (TDI), en proportion équimolaire pour obtenir un produit intermédiaire (I'):



60 2ème étape:

Réaction des groupes isocyanate résiduels du produit intermédiaire (I') avec les fonctions alcool libres des chaînes d'acide ricinoléique de l'huile de ricin:

65



Selon les détails du procédé de synthèse, on charge le toluène diisocyanate (TDI) et le catalyseur de la réaction (dilaurate de dibutylétain, DBDTL) et on chauffe à une température de 20–25°C. On ajoute lentement, de façon à contrôler l'exothermicité de la réaction (température max. = 70°C), l'hydroxyéthylacrylate (HEA) contenant 0,05 à 0,08% de stabilisant (par exemple: 4-méthoxyphénol).

Après le fin de l'introduction de l'HEA, il y a lieu de contrôler le taux de groupes isocyanate résiduels par dosage, puis on ajoute lentement l'huile de ricin pour laisser réagir au moins pendant une heure après la fin de l'introduction en maintenant la température à 60–65°C. Le taux de groupes isocyanate résiduels est ensuite contrôlé. Ce taux doit être inférieur à 0,1%. Ce dosage est réalisé à l'aide d'une méthode de titration acido-basique effectuée en deux temps:

1) Réaction d'une quantité précise de l'échantillon à doser avec une quantité déterminée d'une solution éthanolique de dibutylamine 1N.

– Dosage «en retour» de la quantité de dibutylamine non réagie, donc en excès par rapport aux groupes isocyanate résiduels, par une solution d'acide chlorhydrique 1 N dans l'éthanol.

Le composé ainsi obtenu peut être dilué dans un diluant réactif pour abaisser sa viscosité dans des proportions variant entre 10 et 20% de diluant réactif selon la nature de ce dernier.

Le nouveau composé «huile de ricin-uréthane-acrylate» obtenu se présente sous la forme d'un liquide limpide visqueux ayant les caractéristiques suivantes:

– Couleur: 2 à 4 (Gardner)

– Viscosité: mesurée au rhéomètre cône/plan CARRIMED du produit dilué dans l'HDHA (10%)

à 30°C: environ 150 Pa.s.

à 50°C: environ 25 Pa.s.

– NCO résiduel : < 0,1%.

Le procédé de synthèse selon ce second mode d'exécution décrit ci-dessus peut également être mis en œuvre avec d'autres matières premières que celles mentionnées. Peuvent convenir à la place du diisocyanate de toluène de l'hexaméthylène-diisocyanate, de l'isophorone-diisocyanate ou du dicyclohexylméthane-diisocyanate et à la place de l'hydroxyéthylacrylate, tout type d'hydroxyacrylate, comme par exemple l'hydroxypropylacrylate.

Avant de décrire en détail l'utilisation des nouveaux composés acrylate obtenus, il y aura lieu de donner une brève explication concernant les encres séchant sous rayonnement ultra-violet.

Comme tout encre, elles sont constituées d'un (ou plusieurs) pigment(s) dispersé(s) dans un liant (ou vernis).

Ce liant est composé de prépolymères (ou oligomères), de diluants réactifs (souvent appelés monomères), d'un système photoamorceur et d'additifs.

Les prépolymères sont utilisés en proportion de 30 à 90% du poids du liant de l'encre et déterminent la flexibilité, la dureté et la résistance chimique du film d'encre. Les principaux produits utilisés à ce jour sont des époxy-acrylates, des polyuréthane-acrylates et des polyester-acrylates.

Les diluants réactifs sont présents dans des proportions variant entre 10 et 70% du poids du liant de l'encre et servent au réglage de la viscosité et de l'adhésion de l'encre.

Les plus utilisés sont des ester-acrylates di- et trifonctionnels, tels que le tripropylèneglycoldiacrylate (TPGDA), le triméthylolpropanetriacrylate (TMPTA) ou le glycérolpropoxylétriacrylate (GPTA).

Concernant les systèmes photoamorceurs, on fait souvent appel à une combinaison de photoamorceurs. Les produits utilisés peuvent être classés en deux catégories:

1) Les amorceurs à fragmentation homolitique, comme les dérivés de la benzoïne, les cétales de benzyle ou les dérivés de l'acétophénone.

2) Les amorceurs à abstraction d'hydrogène, comme le benzophénone et ses dérivés. Ceux-ci nécessitent d'être couplés à un donneur d'hydrogène (utilisation d'une amine le plus souvent) agissant comme activateur.

Ces amorceurs de polymérisation sont utilisés dans des proportions de 1 à 10% du poids de l'encre.

Comme additifs, on utilise entre autre, des inhibiteurs de polymérisation assurant la stabilité de stockage, des agents tensio-actifs facilitant l'étalement de l'encre, des cires, des absorbeurs de rayonnement U.V. et des charges. Leurs proportions varient généralement entre 0 et 2% du poids de l'encre.

Les pigments et autres substances colorantes sont présents dans des proportions de 0 à 50% du poids de l'encre.

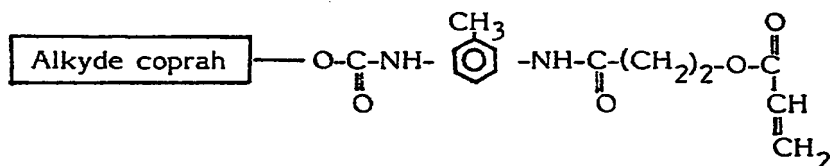
La rhéologie des encres U.V. conventionnelles, utilisées à ce jour, pose souvent des problèmes à l'utilisation sur machine offset, notamment:

– inertie (mauvais écoulement) dans l'encrier, nécessitant une agitation continue en cours de tirage,
– mauvais transfert de rouleau en rouleau et phénomène de voltige.

De plus, leur comportement vis à vis de la solution de mouillage est très différent de celui des encres conventionnelles. La plus grande polarité des liants conduisant à un équilibre offset eau/encre plus difficile à maintenir en cours d'impression.

Enfin, ces encres U.V. conventionnelles présentent généralement un niveau de brillance très moyen.

En utilisant les nouveaux composés «carbure à chaînes d'acides gras-uréthane-acrylate» synthétisés comme décrits ci-dessus, en tant que prépolymère dans les encres U.V., l'invention a permis de remédier complètement aux inconvénients précités. En particulier, le nouveau composé «alkyde coprah-uréthane-acrylate» de formule:



préparé en deux étapes à partir du TDI, HEA et l'alkyde coprah, a permis d'obtenir des encres U.V. de qualité parfaite, tant sur la plan rhéologique que de la brillance.

Exemple 1:

Une encre bleue a été préparée suivant un procédé en deux étapes:

1ère étape:

Préparation d'une pâte pigmentaire concentrée contenant 50% du poids d'un pigment bleu de phtalocyanine, par:

1. incorporation (mélange grossier) du pigment dans le nouveau prépolymère synthétisé «alkyde coprah-uréthane-acrylate»;

2. broyage par un broyeur tricylindre de ce prémélange.

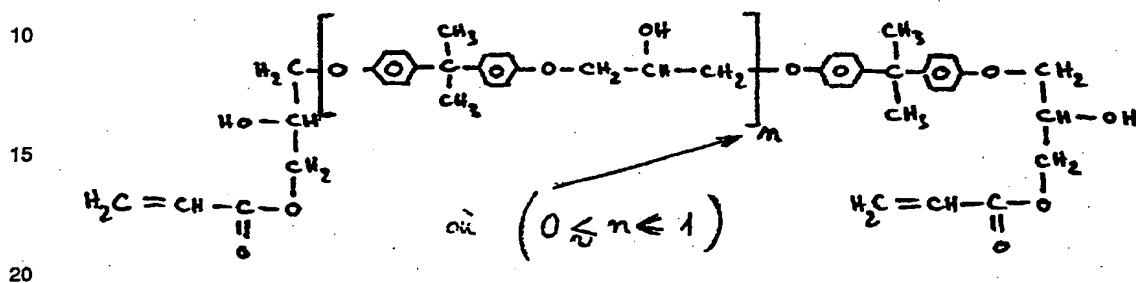
2ème étape:

Préparation de l'encre bleue par mélange de la pâte pigmentaire (38% poids) avec les produits suivants:

- un époxy-acrylate difonctionnel (36,5% poids)
- un polyester-acrylate hexafonctionnel (20% poids)
- un système photoamorceur (5,5% poids)

5 Dans cette encre:

l'époxy-acrylate est de formule générale:



le polyester acrylate hexafonctionnel de formule: POLYESTER $\left[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \right]_6$

et le système photoamorceur présente la composition:

- 2% de cétone de MICHLER = 4,4'-diméthylaminobenzophénone
- 0,5% d'isopropylthioxanthone
- 3% de 2-méthyl-1-[4-(méthylthio)phényl]-2-morpholinopropane-1-one

Ainsi préparée, l'encre a:

- un seuil d'écoulement quasi nul, pour une viscosité de l'ordre de 13 000 mPa.s. à 30°C (viscosimètre LARAY)
- une bonne réactivité aux rayonnements U.V.
- une brillance élevée après séchage sous trois lampes de 80 W/cm avec une vitesse de transport de 60 m/mn.

Il est bien entendu que l'on pourra également utiliser tout autre type de composés acrylate dans la 2ème étape de préparation de l'encre.

Exemple 2:

Une encre noire a été préparée par broyage des pigments dans un liant à base du nouveau prépolymère synthétisé et d'un époxy-acrylate avec les proportions suivantes:

50	nouveau prépolymère synthétisé	46,0%
	époxy-acrylate difonctionnel identique à l'exemple 1	29,0%
	pigment noir de carbone	14,5%
	pigment violet	1,0%
55	pigment bleu reflex	0,5%
	stabilisant fluorstab-UV1 (Floridienne Polymères S.A., av. Louise 479, BP 45, B-1050 Bruxelles)	1,5%
60	talc	2,0%
	système photoamorceur identique à l'exemple 1	5,5%

Testée sur machine offset, cette encre a montré un bon comportement offset, un excellent transfert et un bon écoulement dans l'encrier.

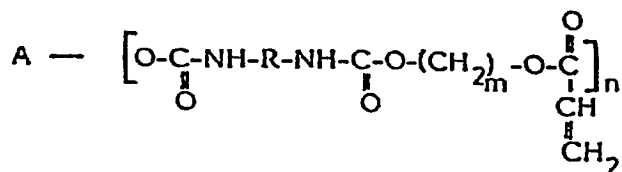
Le nouveau composé «huile de ricin-uréthane-acrylate» pourra être substitué dans les exemples ci-dessus pour obtenir des encres de qualité équivalente.

En conclusion, les nouveaux composés «carbure à chaînes d'acides gras-uréthane-acrylate» synthétisés permettent de préparer des encres séchant sous irradiation; celles-ci présentent un comportement offset équivalent aux encres conventionnelles, avec les avantages liés aux caractéristiques des encres réticulées sous U.V. Ces nouveaux composés pourront bien entendu également faire l'objet d'autres utilisations, par exemple comme constituants importants dans les vernis de surimpression séchant sous rayonnement U.V., dans les encres et vernis séchant sous rayonnement d'électrons, dans les encres sérigraphiques, ou encore dans les peintures séchant sous rayonnement U.V. ou d'électrons.

Bien que le composé «alkyde coprah-toluèneuréthane-éthylacrylate» utilisé en tant que prépolymère ait donné des résultats particulièrement favorables dans le cas des encres U.V., la substitution de l'alkyde coprah par d'autres résines alkydes, telles que la résine alkyde à base d'huile de lin, ou la résine alkyde «NAXOL-424» (Etablissements G. Convert), la substitution du diisocyanate de toluène par d'autres diisocyanates, comme l'hexaméthylène-diisocyanate ou l'isophorone-diisocyanate et la substitution de l'hydroxyéthylacrylate par l'hydroxypropylacrylate dans la préparation des composés nouveaux synthétisés peuvent permettre d'obtenir des composés acrylate particulièrement bien adaptés à d'autres pigments, vernis, peintures, ou encore à d'autres encres que celles mentionnées dans les exemples décrits ci-dessus.

Revendications

1. Composés acrylate de formule



dans laquelle

A est un radical hydrocarbure comportant au moins une chaîne d'acide gras, éventuellement esterifiée,

R est un radical organique bivalent,

m est un nombre entier compris entre 1 et 5,

n est un nombre entier compris entre 1 et 20.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que A est une résine alkyde.

3. Composés selon la revendication 2, caractérisés en ce que la résine alkyde est une résine alkyde à base d'huile végétale de coprah.

4. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que A est un triglycéride.

5. Composés selon la revendication 4, caractérisés en ce que ledit triglycéride comprend des chaînes d'acide ricinoléique.

6. Composés selon la revendication 5, caractérisés en ce que ledit triglycéride est de l'huile de ricin.

7. Composés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le radical R est du toluène, de l'hexaméthylène, de l'isophorone, ou du dicyclohexylméthane.

8. Composés selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que m est égal à 2 ou à 3.

9. Composés selon la revendication 3, caractérisés en ce que n est compris entre 2 et 5.

10. Procédés de préparation des composés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'on effectue en un premier temps la réaction entre un hydroxyacrylate et un diisocyanate et en ce qu'on ajoute ensuite un radical hydrocarbure comportant au moins une chaîne d'acide gras présentant des fonctions alcool libres.

11. Procédés selon la revendication 10, caractérisés en ce que ledit radical hydrocarbure est une résine alkyde à base d'huile végétale.

12. Procédés selon la revendication 11, caractérisés en ce que ladite résine alkyde est une résine alkyde à base d'huile végétale de coprah préalablement diluée dans un diluant réactif stabilisé.

13. Procédés selon la revendication 10, caractérisés en ce que ledit radical hydrocarbure est un triglycéride.

14. Procédés selon la revendication 13, caractérisés en ce que ledit triglycéride comprend des chaînes d'acide ricinoléique.

15. Procédés selon la revendication 14, caractérisés en ce que ledit triglycéride est de l'huile de ricin.
16. Procédés selon la revendication 10, caractérisés en ce que l'on utilise du toluène-diisocyanate accompagné, en tant que catalyseur de réaction, de dilaurate de dibutylétain.
17. Procédés selon la revendication 10, caractérisés en ce que le diisocyanate est de l'hexaméthylène-diisocyanate, de l'isophorone-diisocyanate, ou du dicyclohexylméthane-diisocyanate.
18. Procédés selon la revendication 10, caractérisés en ce que l'on utilise de l'hydroxyéthylacrylate contenant en tant que stabilisant du monométhyléther de l'hydroquinone.
19. Procédés selon la revendication 10, caractérisés en ce que l'hydroxyacrylate est de l'hydroxypropylacrylate.
20. Utilisations des composés acrylate selon l'une des revendications 1 à 9 dans la préparation de compositions d'encre, de vernis et de peintures.
21. Utilisations selon la revendication 20 dans la préparation des encres séchant par exposition à un rayonnement ultra-violet.
22. Utilisations selon la revendication 21, caractérisées en ce que l'on prépare lesdites encres en deux étapes:
 - a) préparation d'une pâte pigmentaire concentrée par incorporation d'au moins une substance colorante dans lesdits composés acrylate utilisés en tant que prépolymère, et
 - b) mélange de cette pâte pigmentaire avec un époxy-acrylate, un polyester-acrylate ou tout autre type de composés acrylate et un système photoamorceur.
23. Utilisations selon la revendication 21, caractérisées en ce que l'on prépare lesdites encres par broyage desdits composés acrylate, d'un époxyacrylate, d'au moins une substance colorante, d'un stabilisant, d'une charge et d'un système photoamorceur.

THIS PAGE BLANK (USPTO)